

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-168183**

(43)Date of publication of application : **23.06.1998**

(51)Int.Cl.

C08G 69/02
// C08J 5/18
C08L 77:00

(21)Application number : **09-262111**

(71)Applicant : **BASF AG**

(22)Date of filing : **26.09.1997**

(72)Inventor : **REIMANN HORST
PIPPER GUNTER
WEISS HANS-PETER
PLACHETTA CHRISTOPH
KOCH ECKHARD M**

(30)Priority

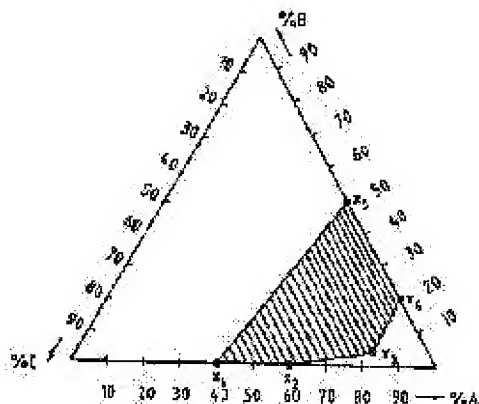
Priority number : **87 3723688** Priority date : **17.07.1987** Priority country : **DE**

(54) PARTIAL AROMATIC COPOLYAMIDE REDUCED IN TRIAMINE CONTENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a partial aromatic copolyamide continuously producible by a simple method without causing a problem by cross linking at all, having improved processing performance, heat distortion resistance and excellent mechanical characteristics.

SOLUTION: This copolyamide comprises (A) a unit derived from terephthalic acid and hexamethylenediamine, (B) a unit derived from ϵ -k-caprolactam and (C) a unit derived from adipic acid and hexamethylenediamine as essential constituent components in which the constituent components A, B and C exist in the interior of the pentagon formed by vertexes X1 to X5 in a three component diagram. The vertexes are as follows. X1: the unit A 40wt.% and the unit C 60wt.%. X2: the unit A 60wt.% and the unit C 40wt.%. X3: the unit A 80wt.%, the unit B 5wt.% and the unit C 15wt.%. X4: the unit A 80wt.%, the unit B 20wt.%. X5 is the unit A 50wt.% and the unit B 50wt.%.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168183

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 G 69/02		C 0 8 G 69/02
// C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18
C 0 8 L 77:00		C F G

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-262111
(62) 分割の表示 特願昭63-175288の分割
(22) 出願日 昭和63年(1988) 7月15日

(31) 優先権主張番号 P 3 7 2 3 6 8 8. 1
(32) 優先日 1987年 7月17日
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590001212
ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー
フェン カール・ボッシュ・シュトラッセ
38
(72) 発明者 ホルスト、ライマン
ドイツ連邦共和国、6520、ヴォルムス、
1、アーデルハイト・シュトラッセ、26
(74) 代理人 弁理士 田代 蒸治

最終頁に続く

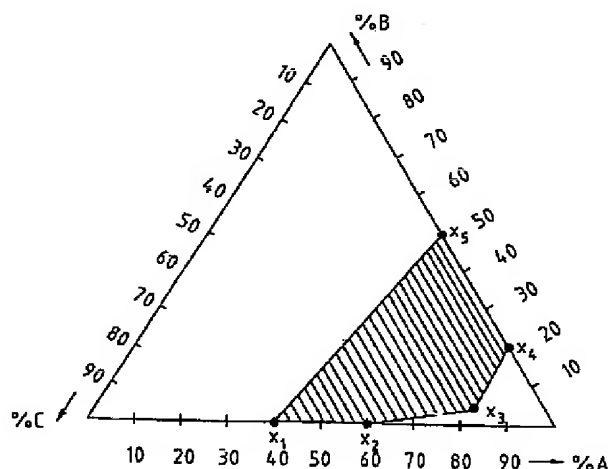
(54) 【発明の名称】 トリアミン分を減少させた部分芳香族コポリアミド

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 架橋による何らの問題をもたらすことなく簡単な方法で連続的に製造され、かつ改善された加工性能と耐熱変形性、および良好な機械的特性を有する部分芳香族コポリアミドを提供する。

【解決手段】 (A) テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導された単位と、(B) ε-カプロラクタムから誘導された単位と、(C) アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導された単位とを本質的構成成分として含有し、構成成分(A)～(C)が3成分ダイアグラムにおける頂点X₁～X₅により形成される五角形の内部にあり、各頂点が以下の通り

X₁ 単位(A) 40重量%、単位(C) 60重量%、
X₂ 単位(A) 60重量%、単位(C) 40重量%、
X₃ 単位(A) 80重量%、単位(B) 5重量%、単位(C) 15重量%、X₄ 単位(A) 80重量%、単位(B) 20重量%、X₅ 単位(A) 50重量%、単位(B) 50重量%、である部分芳香族コポリアミド。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導された単位と、

(B) ϵ -カプロラクタムから誘導された単位と、

(C) アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導された単位とを本質的構成成分として含有し、
構成成分(A)～(C)が3成分ダイアグラムにおける頂点 X_1 ～ X_5 により形成される五角形の内部にあり、各頂点が以下の通り、すなわち

X_1	単位(A) 40重量%
	単位(C) 60重量%
X_2	単位(A) 60重量%
	単位(C) 40重量%
X_3	単位(A) 80重量%
	単位(B) 5重量%
	単位(C) 15重量%
X_4	単位(A) 80重量%
	単位(B) 20重量%
X_5	単位(A) 50重量%
	単位(B) 50重量%

であり、

上記構成成分(B)及び/或は(C)が全体で単位全重量の少なくとも10重量%となり、コポリアミドが0.5重量%より少ないトリアミン分を含有する、相対粘度2.2～5.0である部分芳香族コポリアミド。

【請求項2】 トリアミン分が0.3重量%以下であることを特徴とする、請求項1に記載の部分芳香族コポリアミド。

【請求項3】 (A) テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導された単位50～80重量%と、

(B) ϵ -カプロラクタムから誘導された単位20～50重量%とを含有することを特徴とする、請求項1または2に記載の部分芳香族コポリアミド。

【請求項4】 (A) テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導された単位60～75重量%と、

(B) ϵ -カプロラクタムから誘導された単位25～40重量%とを含有することを特徴とする、請求項3に記載の部分芳香族コポリアミド。

【請求項5】 シート、繊維及び成形体製造のために、請求項1～4に記載の部分芳香族コポリアミドを使用する方法。

【請求項6】 本質的構成成分として、請求項1～4に記載の部分芳香族コポリアミドを用いて得られた成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は(A)テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導された単位と、

(B) ϵ -カプロラクタムから誘導された単位と、

(C) アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導された単位とを本質的構成成分として含有し、構成成分

(A)～(C)が3成分ダイアグラムにおける頂点 X_1 ～ X_5 により形成される五角形の内部にあり、各頂点が以下の通り、すなわち

X_1	単位(A) 40重量%
	単位(C) 60重量%
X_2	単位(A) 60重量%
	単位(C) 40重量%
X_3	単位(A) 80重量%
	単位(B) 5重量%
	単位(C) 15重量%
X_4	単位(A) 80重量%
	単位(B) 20重量%
X_5	単位(A) 50重量%
	単位(B) 50重量%

であり、上記構成成分(B)及び/或は(C)が全体で単位全重量の少なくとも10重量%となり、コポリアミドが0.5重量%より少ないトリアミン分を含有する、相対粘度2.2～5.0である部分芳香族コポリアミドに関するものである。

【0002】本発明はまた上記のごとき部分芳香族コポリアミドからシート、繊維及び成形体を製造するためのその用途及びこの部分芳香族コポリアミドを主要構成成分として含有する成形体に関するものである。

【0003】ポリ- ϵ -カプロラクタム及びポリヘキサメチレンジアミンアジピン酸アミドのようなポリアミドは、つとに公知の工業的合成樹脂として知られており、多くの分野にその用途を有する。これらは一般にその高い硬度、強靱性及び良好な耐熱変形性において優れており、また耐摩耗性及び多くの化学品に対する耐性においても優れている。

【0004】しかしながら、若干の使用目的については、ポリアミドの機械的特性を劣化させることなく、その耐熱変形性をさらに改善することが要望されている。

【0005】このような要望は、その脂肪族単位の一部を芳香族単位、例えばアジピン酸、テレフタル酸、ヘキサメチレンジアミン及び ϵ -カプロラクタムの任意の組み合わせからなるコポリアミドで代替した若干のポリアミドにより充足され得る。

【従来技術】西独特許第929151号には、芳香族パラジカルボン酸またはそのアミド形成誘導体、当量の脂肪族または環状脂肪族ジアミンおよびその他のポリアミド形成出発材料、例えばラクタムからなる混合物をポリアミド形成条件下に縮合させる、高分子量線状ポリアミドの製造方法が記載されている。その実施例によれば、該目的物の製造は慣用の態様でオートクレーブ中において行われるが、これは単量体混合物にテレフタル酸を使用する場合、同じく、使用するヘキサメチレンジアミンから強力なトリアミン形成がもたらされ、これにより生成物の強度の架橋を生じその使用特性に悪影響をもたらす。

【0006】英国特許第1,114,541号には、主要成分ポリヘキサメチレンアジピンアミドのほかに、テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導される20～40重量%の単位と、さらに他のポリアミド組成分2～20重量%とを含有する3級コポリアミドが記載されている。テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導される単位が最大限40重量%と比較的僅少量であるため、この生成物の耐熱変形性の改善は、従来のポリヘキサメチレンアジピン酸アミドに対して僅かである。

【0007】西独特許出願公開第1669455号には、テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導される単位を最大限40重量%含有する混合ポリアミドを溶融紡糸してポリアミドストレッチヤーンを製造する方法と、このポリアミドを単官能性の酸性或はアルカリ性安定剤少なくとも3モル%の存在下に製造する方法とが記載されている。この西独特許出願公開第1669455号に記載されているコポリアミドも、上記英国特許第1,114,541号の生成物と同様に、従来のポリアミドに対して改善された耐熱変形性の範囲も僅かな程度に過ぎない。

【0008】また西独特許出願公開第1620997号には、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンと、テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンと、イソフタル酸及びヘキサメチレンジアミンとからそれぞれ誘導される単位を含有する、繊維形成線形ターポリアミドが記載されている。モノマー混合物にイソフタル酸を導入することにより、テレフタル酸導入によりもたらされる耐熱変形性の改善効果は部分的に無効化される。しかしながら、この西独特許出願公開第1620997号に記載された生成物は、車両、船舶などの補強繊維としての使用、すなわち高い耐熱変形性を必要としない用途については推奨される。

【0009】西独特許出願公開第3407492号には、アジピン酸、テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから、ヘキサメチレンテレフタルアミド単位25～48重量%を含有するコポリアミドを製造するため、モノマーの40～70%水溶液を少なくとも250℃に15分以下加熱し、1.5～2.4の相対粘度まで縮合させる方法が記載されている。この場合水を1段階或は多段階で留去し、予備縮合生成物を公知の方法で後処理縮合させる。該公報の記載によれば、予備縮合におけるモノマー混合物の滞留時間は1～10分間が好ましく、実施例ではこの滞留時間を9.5分としている。しかしながら、1分以上にわたるこの種の滞留時間は、記載のごときコポリアミドの連続的製造に際し、トリアミの形成増加をもたらす、これにより生成物の架橋が生起し、その結果連続的製造方法に障害をもたらす、生成物特性に悪影響を及ぼす。

【0010】ヨーロッパ特許出願公開第129,195

号及び同第129,196号には、6～18個の炭素原子を有するジカルボン酸と6～18個の炭素原子を有するジアミンとの塩の水溶液を加圧下において水を蒸散させ、かつ同時にプレポリマーを形成させつつ、250～300℃に加熱し、水蒸気を精留に付し、帯同されるジアミンを返還給送するポリアミドの連続的製造方法が記載されているが、この方法の本質的特徴は、塩水溶液を1～10バールの加圧下に最高60秒間の滞留時間で加熱し、蒸発器排出口において反応率93%、プレポリマーの含水分最大限7重量%とする点にある。この記載によれば、ポリε-カプロラクタム及びポリヘキサメチレンアジピン酸アミドのような従来のポリアミド製造の際におけるトリアミン形成は著しく減少せしめられるが、テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導される単位を少なくとも40重量%含有する部分芳香族コポリアミド製造の際の特殊の場合にこの効果が果たして期待され得るか否かについては何の示唆も存在しない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、架橋による何らの問題をもたらすことなく簡単な方法で連続的に製造され、かつ改善された加工性能と耐熱変形性および良好な機械的特性を有する部分芳香族コポリアミドを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題は、(A)テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導された単位と、(B)ε-カプロラクタムから誘導された単位と、(C)アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導された単位とを本質的構成成分として含有し、構成成分(A)～(C)が3成分ダイアグラムにおける頂点X₁～X₅により形成される五角形の内部にあり、各頂点が以下の通り、すなわち

X ₁	単位(A) 40重量%
	単位(C) 60重量%
X ₂	単位(A) 60重量%
	単位(C) 40重量%
X ₃	単位(A) 80重量%
	単位(B) 5重量%
	単位(C) 15重量%
X ₄	単位(A) 80重量%
	単位(B) 20重量%
X ₅	単位(A) 50重量%
	単位(B) 50重量%

であり、上記構成成分(B)及び/或は(C)が全体で単位全重量の少なくとも10重量%となり、コポリアミドが0.5重量%より少ないトリアミン分を含有する、相対粘度2.2～5.0である部分芳香族コポリアミドにより解決され得ることが見出された。

【0013】本発明による部分芳香族コポリアミドは、

組成分(A)として、テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導された単位を40～90重量%含有する。このテレフタル酸の僅少部分、好ましくは使用される芳香族ジカルボン酸全体の10重量%を越えない量部分は、イソフタル酸或はカルボキシル基がパラ位にあるその他の芳香族ジカルボン酸で代替され得る。

【0014】本発明によるコポリアミドは、テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導される単位のほかに、 ϵ -カプロラクタムから誘導される単位及び/或はアジピン酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導される単位を含有する。

【0015】 ϵ -カプロラクタムから誘導される単位の含有量は最大限50重量%、好ましくは20～50重量%、ことに25～40重量%であるが、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導される単位の含有量は60重量%まで、好ましくは30～60重量%、ことに35～55重量%である。

【0016】本発明によるコポリアミドは、 ϵ -カプロラクタムからの単位も、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンからの単位も共に含有し得る。この場合には芳香族基を含まない単位含有量を少なくとも10重量%、好ましくは最小限20重量%とする。 ϵ -カプロラクタム由来の単位と、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミン由来の単位との量割合は特別の制約はない。

【0017】好ましいコポリアミドは、3成分ダイアグラムにおける構成が以下のような頂点 $X_1 \sim X_5$ により形成される五角形内にあるものである。この5頂点、 $X_1 \sim X_5$ は以下の通りである。

【0018】

X_1	単位(A) 40重量%
	単位(C) 60重量%
X_2	単位(A) 60重量%
	単位(C) 40重量%
X_3	単位(A) 80重量%
	単位(B) 5重量%
X_4	単位(C) 15重量%
	単位(A) 80重量%
X_5	単位(B) 20重量%
	単位(A) 50重量%
	単位(B) 50重量%

添付図面にこれら頂点から構成される五角形の3元成分ダイアグラムを示す。多くの使用目的のために特に有利なものとして、テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導される単位(A)が50～80重量%、ことに60～75重量%及び ϵ -カプロラクタムから誘導される単位(B)が20～50重量%、ことに25～40重量%であるポリアミドが挙げられる。

【0019】本発明による部分芳香族コポリアミドは、上述した単位(A)～(C)のほかに、僅少量の、好ましくは15重量%以下の、ことに10重量%を越えない

量の、他のポリアミドにおいて周知のポリアミド構成成分を含有することができる。この構成成分は4～16個の炭素原子を有するジカルボン酸及び4～16個の炭素原子を有する脂肪族または環式脂肪族ジアミン並びに7～12個の炭素原子を有するアミノカルボン酸または相当するラクタムから誘導される。この種のモノマーとして適当であるのは、ジカルボン酸としてはスベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、イソフタル酸のみであり、ジアミンとしては1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、ピペラジン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2,2-(4,4'-ジアミノジシクロヘキシル)プロパン或は3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンであり、またラクタムまたはアミノカルボン酸としてはカプリルラクタム、エナントラクタム、 ω -アミノウンデカン酸、ラウリンラクタムである。

【0020】本発明による部分芳香族コポリアミドの本質的特徴はトリアミン含有量が0.5重量%以下、ことに0.3重量%以下と極めて少ない点である。

【0021】従来公知の方法により製造される部分芳香族コポリアミドは0.5重量%以上のトリアミン含有量を示し、これは生成物の品質に悪影響を及ぼし、また連続的製造に支障をもたらす。このような問題を惹起するトリアミンとしては、ことに製造に際して使用されるヘキサメチレンジアミンから形成されるジヘキサメチレントリアミンが挙げられる。

【0022】トリアミン含有量の少ない本発明コポリアミドは、トリアミン含有量の比較的多い類似組成の生成物に比べて、同じ溶液粘度で低い熔融粘度を示す。これは加工性能のみならず生成物特性も著しく改善する。

【0023】本発明による部分芳香族コポリアミドの熔融点は260～300℃の範囲であり、このような高融点はまた一般に75℃、ことに85℃以上の高いガラス転移温度に結びつく。

【0024】テレフタル酸、ヘキサメチレンジアミン及び ϵ -カプロラクタムを主体とする2元性コポリアミドは、テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから誘導される単位を約70重量%含有する場合、300℃程度の融点及び100℃以上のガラス転移点を示す。

【0025】テレフタル酸、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンを主体とする2元性コポリアミドは、テレフタル酸及びヘキサメチレンジアミンからの単位約50重量%の低含有量ですでに300℃以上の融点に達するが、ガラス転移点はアジピン酸またはアジピン酸/HMDの代わりに ϵ -カプロラクタムを有する2元性コポリアミドのように高くはならない。

【0026】本発明による部分芳香族コポリアミドにおいても、従来のポリアミドにおけるように、ガラス転移点は例えば貯蔵の間の空気中からの吸湿により降下する。しかしながら、ガラス転移点が一般に0℃以下にま

で降下する従来のポリアミドに比し、本発明によるコポリアミドは吸湿（空気調節）後においてもガラス転移点は0℃以上あり、これは通常条件下、例えば室温において靱性及び剛性に極めて有利な影響を及ぼす。

【0027】本発明によるコポリアミドは、例えば前記のヨーロッパ特許出願公開第129、195号及び同第129、196号に記載の方法により製造され得る。

【0028】この方法によれば、モノマー、すなわち、この場合には単位（A）～（C）からなるモノマーの水溶液を、高圧下に水を蒸散させ、プレポリマーを形成させつつ、250～300℃に加熱し、次いでプレポリマー及び水蒸気を連続的に分離し、水を精留に付し、帯同されるジアミンを返還給送する。次いでプレポリマーを重縮合圏に導入し、1～10バールの加圧下、250～300℃の温度で重縮合させる。この方法においては、塩水溶液が1～10バールの加圧下に60秒より短い滞留時間で加熱され、従って蒸発圏排出口における反応率が最低限93%、プレポリマー含水率が最高7重量%であることが特徴的である。

【0029】このような短い滞留時間によりトリアミンの形成は著しく制限される。

【0030】使用される水溶液は一般に30～70重量%、ことに40～65重量%のモノマーを含有する。

【0031】塩水溶液は50～100℃の温度で蒸発圏に連続的に給送され、ここで塩水溶液は1～10バール、ことに2～6バールの加圧下、250～300℃に加熱される。この場合の温度はそれぞれの場合の製造されるべきポリアミドの融点以上に設定される。

【0032】すでに言及したように蒸発圏滞留時間の最大限60秒間、好ましくは10～55秒間、ことに10～40秒間である。

【0033】蒸発圏排出口における反応率は、最少限93%、ことに95～98%であり、含水率は2～5重量%、ことに1～3重量%の範囲である。

【0034】蒸発圏はパイプ束として構成するのが有利である。ことに個々のパイプの横断面が周期的に反復される管状及びスリット状に形成されているパイプ束とするのが好ましい。

【0035】なお、相分離前のプレポリマー及び蒸気の混合物を、蒸発圏直後にバッファを設けた管状交換圏に給送するのが有利である。この場合蒸発圏の温度及び圧力を維持する。このバッファとしては、例えばラシヒリング、金属製リングのような充填体、或は特殊な金網製充填体が大表面積の故に好ましい。これにプレポリマー及び蒸気の両相は密接な接触状態にもたせられる。これにより水蒸気から釈放されるジアミンの量は著しく低減される。一般に、上記の交換圏における滞留時間は1～15分とする。交換圏もパイプ束として構成するのが好ましい。

【0036】蒸発圏及び／又は交換圏から排出された蒸

気及びプレポリマーの2相混合物は分離される。この分離は一般にその物理特性の差異により容器中で行われ、この容器下方部分を重合圏として構成するのが有利である。遊離水蒸気は、純水蒸気とジアミンからなり、ジアミンは水の蒸発に際し遊離される。上記遊離水蒸気は例えば充填塔、泡鐘塔、5～15の理論棚段を有するスクリーン棚段塔に給送される。この塔は蒸発圏におけると同じ圧力条件下に操作するのが好ましい。水蒸気中に混有されていたジアミンはこれにより分離され、蒸発圏に返還給送される。ジアミンはその下流の重合圏に給送することもできる。精製水蒸気は塔頂から取出される。

【0037】反応度に応じて本質的に低分子量ポリアミドと、場合により残余量の未反応塩から形成され、一般に1.2～1.7の相対粘度を有する生成プレポリマーは、上記重合圏に給送される。この重合圏中で、250～330℃、ことに270～310℃の温度、1～10バール、ことに2～6バールの圧力においても生成溶融体が重縮合される。ここで遊離された水蒸気は上述の不純水蒸気と共に上記塔中で精留される。重合圏滞留時間は5～30分とするのが好ましい。このようにして得られたポリアミドは一般に1.2～2.3の相対粘度を有し、縮合圏から連続的に得られる。

【0038】有利な実施態様によれば、このようにして得られたポリアミドは溶融状態で後処理圏に給送され、ここで含有されている水分が除去される。この処理圏は脱気エクストルダで構成するのが有利である。水分を除去した溶融体は索状に成形され、顆粒化される。得られた顆粒は固相においてその融点、例えば170～240℃以下の温度の過熱水蒸気により所望の粘度まで縮合せしめられる。このために塔頂から取出される水蒸気を利用するのが好ましい。

【0039】この固相後縮合生成物を96重量%のH₂SO₄の1%溶液（1g/100リッター）として23℃において相対粘度を測定したところ、2.2～5.0、ことに2.3～4.5の範囲であった。

【0040】さらに他の有利な実施態様により、重縮合圏から取出されたポリアミド溶融体は、さらに他の重縮合圏に給送され、285～310℃の温度で、好ましくは減圧、例えば1～500ミリバールの圧力下において、連続的に新たな表層を形成させつつ、所望の粘度となるまで縮合させる。このための適当な装置はフィニッシャーとして公知のものである。

【0041】上述したところに類似するさらに他の方法が上記のヨーロッパ特許出願公開第129、196号に記載されているが、その方法の詳細についてはこれを参照されたい。

【0042】本発明による部分芳香族コポリアミドは良好な機械特性と共に極めて良好な耐熱変形性を示し、この良好な特性レベルは高いガラス転移点により、コンディショニング後においてもなお広範な温度範囲にわたり

維持される。

【0043】従って、本発明によるコポリアミドは、ヤーン、シート及び成形体の製造に適する。

【0044】

【実施例】

実施例1

35kgのε-カプロラクタム、55kgのテレフタル酸、38.5kgのヘキサメチレンジアミン及び128.5kgの水からなる水溶液を、約80℃に加熱された貯蔵容器から、計量ポンプによりポリアミド量として5kg/時に相当する速度で、部分的に水平、部分的に垂直に配置された管状蒸発装置に給送した。この蒸発装置は、295℃の温度の熱媒体を強制循環させて加熱する。その長さは3m、内容積は180ml、熱伝導表面積は1300cm²である。この蒸発装置中の滞留時間は50秒とした。プレポリマー及び水蒸気からなり、蒸発装置から排出される混合物は290℃の温度を示し、これを分離器中で水蒸気と溶融体に分離した。溶融体をさらに10分間、この分離器中に滞留せしめ、次いで脱気圏を有するエクストルーダにより索状に成形し、水浴中で固化し、次いで顆粒化した。上記分離器及び蒸発装置は、カラムの下流に配置された圧力保持装置により5バールの圧力に保持された。分離器で分離された水蒸気は、約10の理論棚段を有する充填カラムに給送され、毎時約1リッターの水蒸気凝縮物を塔頂に送り還流液を生成させた。塔頂温度は152℃に設定した。フラッシュバルブにより排出された水蒸気を凝縮させたが、ヘキサメチレンジアミン含有量は0.05重量%以下、ε-カプロラクタム含有量は0.1重量%以下であった。塔底排出物として、生成ポリアミドに対しヘキサメチレンジアミン80重量%、ε-カプロラクタム1~3重量%を含有する水溶液を得た。この水溶液はポンプにより蒸発装置導入口前において出発材料溶液に合流させた。

【0045】蒸発装置から得られるプレポリマーは、96重量%硫酸に溶解させ、20℃で測定して1.25の相対粘度を有し、末端基分析により93~95%の転化率を示した。ビス-ヘキサメチレントリアミン含有分は、ポリアミドに対し0.1~0.15重量%であった。

【0046】分離器から溶融体を排出させて、極めて澄明な固有色のポリアミドを得たが、ビス-ヘキサメチレントリアミン含有量は0.17%と著しく低く、相対粘度1.65~1.80であった。

【0047】この生成物はほぼ当量の末端カルボキシル基及び末端アミノ基を有する。

【0048】抽出可能成分含有量(メタノール抽出)は3.1~3.3重量%であった。溶融体をエクストルーダ中で常圧に放圧し、1分以下の滞留時間で実質的にそれ以上縮合せしめなかった。得られた顆粒を195℃、30時間の滞留時間で、過熱水蒸気により連続固相縮合

させ、 $\eta_{rel} = 2.50$ の最終粘度とした。抽出可能(メタノール抽出)成分の含有量は僅かに0.2重量%となった。

【0049】実施例2

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの塩63kg、テレフタル酸30kg、ヘキサメチレンジアミン21kg及び水114kgからなる塩溶液を、約80℃の温度で、長さ2m、内容積120cm³、熱伝導表面積約860m²の垂直に配置した蒸発装置の上部に給送した。この蒸発装置を295℃の液状熱媒体を強制循環させて加熱した。この蒸発装置から排出される、プレポリマー及び水蒸気混合物の温度は288℃であった。

【0050】転化率は94%、蒸発装置滞留時間は約40秒であった。

【0051】このようにして得られたプレポリマー及び水蒸気の混合物を充填体を装填した表面積2m²の交換装置に給送した。この交換装置は特に著しい熱交換をもたらさない構成のものであって、プレポリマー溶融体と水蒸気は密接に接触せしめられた。滞留時間は0.5分とした。

【0052】この装置通過後、実施例1と同様に、プレポリマー及び水蒸気の混合物は分離装置に給送され、以後、実施例1におけるように処理した。

【0053】このようにして得られたポリアミドは0.19重量%のビス-ヘキサメチレントリアミンを含有し、塔底におけるヘキサメチレンジアミン分はポリアミドに対して1~2重量%であった。

【0054】抽出可能(メタノール抽出)含有分は0.2~0.3重量%であった。

【0055】実施例3

30重量%のカプロラクタム単位及び70重量%のヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸単位(実施例1により製造された)から形成されたコポリアミドは、2.42の相対粘度(実施例1に記載の方法で測定)、295℃の融点(DSC法で測定)を有し、市販のエクストルーダ溶融紡糸装置で以下の条件により紡糸した。

【0056】給送量: 1.2kg/時

溶融温度: 335℃

紡糸速度: 690m/分

紡糸ノズル: 20孔、孔径0.25mm

得られたヤーンを熱延伸した。

【0057】

延伸率: 1:2.4

延伸温度: 120℃(ゴデット)

140℃(熱プレート)

延伸速度: 735m/分

ストレッチヤーンは以下の特性を示した。

【0058】

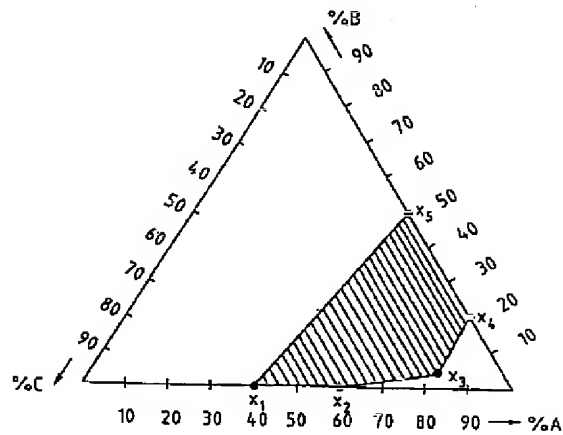
番 手: 112/20 dtex
 極限引張強さ: 4.65 cN/dtex (4.6)
 破断時伸び: 20% (36)
 初期モジュラス: 60 cN/dtex
 アニオン染料染色性:
 ポリヘキサメチレンアジピン酸アミド
 (ポリアミド6.6)と同等
 堅ろう度(光、洗濯、汗):
 ポリアミド6.6と同等
 湿潤強度: 87 (87)
 紫外線安定度(キセノンテスト28日): 69% (52%)
 加熱処理: (3時間、190℃): 37% (40%)

ただし、括弧内はポリアミド6.6の数値を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるコポリアミドの構成を示す3元成分ダイアグラムである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 グンター、ヒパー
 ドイツ連邦共和国、6702、バート、デュルクハイム、シュランゲンターラー、ヴェーク、10
 (72)発明者 ハンスペーター、ヴァイス
 ドイツ連邦共和国、6704、ムターシュタット、プファルツリング、75

(72)発明者 クリストフ、プラヘタ
 ドイツ連邦共和国、6703、リムブルガーホーフ、アルベルト・アインシュタイン・アレー、12
 (72)発明者 エックハルト、ミヒャエル、コッホ
 ドイツ連邦共和国、6701、フスゲンハイム、メロヴィンゲルシュトラッセ、8